

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-302237

(43) 公開日 平成8年(1996)11月19日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 C 1/64	P B L		C 0 9 C 1/64	P B L
3/06	P B T		3/06	P B T

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平8-110990	(71) 出願人	590001212 ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャ フト ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハー フェン カールーボッシュューストラーセ 38
(22) 出願日	平成8年(1996)5月1日	(72) 発明者	ライムント シュミット ドイツ連邦共和国 ノイシュタット イム ファルケンホルスト 1
(31) 優先権主張番号	1 9 5 1 6 1 8 1 . 5	(72) 発明者	ノルベルト ムロンガ ドイツ連邦共和国 ドッセンハイム リン グシュトラーセ 2
(32) 優先日	1995年5月3日	(74) 代理人	弁理士 矢野 敏雄 (外2名)
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゴニオクロマティックラスター顔料

(57) 【要約】

【課題】 アルミニウム被覆を含有する有利な適用特性を有するゴニオクロマティックラスター顔料

【解決手段】 主に酸化ケイ素、酸化ケイ素水和物、酸化アルミニウム及び／又は酸化アルミニウム水和物からなる層 (A)、主にアルミニウムからなり、可視光線に対して少なくとも部分的に透明である金属層 (B)、所望の場合に、更に主に無色の又は選択的に吸収する金属酸化物からなり、及び／又はホスフェート、クロメート及び／又はバナデートを含有する外側層 (C) の少なくとも1つの層パケットを有する多重に被覆された小板状の金属支持体をベースとするゴニオクロマティックラスター顔料

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 A) 主に酸化ケイ素、酸化ケイ素水和物、酸化アルミニウム及び／又は酸化アルミニウム水和物からなる層

B) 主にアルミニウムからなり、可視光線に対して少なくとも部分的に透明である金属層、及び、所望の場合に、更に

C) 主に無色の又は選択的に吸収する金属酸化物からなり、及び／又はホスフェート、クロメート及び／又はバナデートを含む外側層の少なくとも1つの層パッケージを有する多重に被覆された小板状の金属支持体をベースとするゴニオクロマティックラスタ

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、

A) 主に酸化ケイ素、酸化ケイ素水和物、酸化アルミニウム及び／又は酸化アルミニウム水和物からなる層、

B) 主にアルミニウムからなり、可視光線に対して少なくとも部分的に透明である金属層、及び、所望の場合に、更に

C) 主に無色の又は選択的に吸収する金属酸化物からなり、及び／又はホスフェート、クロメート及び／又はバナデートを含む外側層の少なくとも1つの層パッケージ(layer packet)を有する多重に被覆された小板状の金属支持体をベースとする新規のゴニオクロマティックラスタ

【0002】更に、本発明は顔料(I)及び、主要な成分として、

A') 主に、無色の又は選択的に吸収する金属酸化物の層、

B') 主にアルミニウムからなり、可視光線に対して少なくとも部分的に透明である金属層、及び所望の場合に、

C') 主に、無色の又は選択的に吸収する金属酸化物からなり、及び／又はホスフェート、クロメート及び／又はバナデートを含む外側層を有する多重に被覆されたシリケートの小板(II)の混合物にも関する。

【0003】本発明は、更に、ゴニオクロマティックラスタ顔料の製造及び塗料、印刷インキを含めたインキ、プラスチック、ガラス、セラミック製品及び装飾化粧用調製剤の着色のためのその使用にも関している。

【0004】

【従来の技術】ラスタ効果顔料(luster effect pigments)は工業的に多くの分野、例えば自動車塗装、装飾被覆、プラスチックの着色、塗料、印刷インキ、特に証券印刷インキ(security printing inks)及び化粧品において使用されている。

【0005】この光学的效果は、主にシート状の、相互に平行に配向された、金属の又は著しく屈折する顔料粒

子での光線の方向性の反射に基づく。顔料小板の組成、干渉、反射及び吸収現象に依存して、角度依存性の色彩及び明度の効果が生じる。

【0006】複写不可能な光学的效果に基づき、これらの顔料は、偽造できない証券書類、例えば、銀行券、小切手、チェックカード、クレジットカード、納税印紙、郵便切手、電車及び航空機チケット、テレホンカード、宝くじ、ギフト商品券、旅券及び身分証明書の製造のために次第に重要となっている。

【0007】ラスタ効果顔料を用いて製造した模様と、例えばカラーコピーにおけるこの模様の欠如又はこの変化(カラーフロップ及びラスタ効果の消失)は、補助的手段なしで、裸眼で確実に認識可能であり、オリジナルとコピーとの判別を容易にすることができる。

【0008】高い隠蔽力を有する金属支持体のラスタ顔料は、特に自動車塗装のためにも重要でもある。

【0009】今まで、この目的で使用された金属支持体のラスタ顔料は、欧州特許出願公開(E P - A)第33457号明細書に記載されたように、酸化鉄一被覆されたアルミニウム顔料を有しており、これは鏡面角(specular angle)で著しく金色から赤色の反射色を示すが、より急勾配の観察角(steeper viewing angle)では無色に見える。2種類の色調効果を有する被覆を得るために、この顔料は異なる色の有色顔料と混合される。

【0010】異なる干渉色の間で角度依存性の色彩変化を生じる、つまり、他の顔料なしでも被覆又は印刷において2種の色調の効果が生じるゴニオクロマティック顔料は、例えば、米国特許(US - A)第3438796号明細書から公知であり、これには、両側を厚いSiO<sub>2</sub>フィルム(500nm)、透明なアルミニウムフィルム(20nm)及び薄いSiO<sub>2</sub>フィルム(200nm)で被覆された中央の不透明なアルミニウムフィルム(60nmの厚さ)からなる対称的に構成された顔料が記載されている。

【0011】この顔料は支持フィルムを交互にSiO<sub>2</sub>及びアルミニウム蒸気で高真空中で被覆することにより製造される。このような方法で蒸着された多層のフィルムは、支持フィルムからええ引掻により除去し、典型的なラスタ顔料の粒子サイズ(約5~50μm)に粉碎される。

【0012】この製造方法により、中央の金属フィルムはこの顔料により小板の上側及び下側だけ被覆され、従って、環境又は化学薬品の攻撃からの保護が不完全である。更に、この製造方法は著しく煩雑で高価である。

【0013】ドイツ連邦共和国特許出願公開P4405492、0及びP4419173、1は、ゴニオクロマティックラスタ顔料が開示されており、これはP4419173、1の場合には強磁性の内層で被覆され、それにより磁化可能であるアルミニウム小板を、最初に湿式化学的に有機ケイ素化合物の加水分解的分解により酸

10

20

30

40

50

化ケイ素で被覆し、引き続き化学蒸着 (CVD) により金属層で被覆する。ドイツ連邦共和国特許出願公開 P 4 4 3 7 7 5 2. 5 は、CVD 法を開示しており、この場合、SiO<sub>2</sub> 層は有機ケイ素の気相分解により適用されている。しかしながらアルミニウム被覆を含有する光沢顔料は記載されていない。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の課題は、前記の欠点を示さず、有利な適用特性を有するゴニオクロマティックラスター顔料を提供することであつた。

【0015】

【課題を解決するための手段】前記したラスター顔料及び多重に被覆されたシリケート小板とのその混合物が見出され、それにより前記の課題は解決された。

【0016】金属支持体小板を、水蒸気及び／又は酸素を使用して揮発性の有機ケイ素化合物を気相分解するか又は有機ケイ素又はアルミニウム化合物（その際、有機基は酸素原子を介して金属に結合している）を、金属化合物が可溶性である有機溶剤の存在で加水分解し、引き続き乾燥させることにより層 (A) で、揮発性のアルミニウムアルキル又は水素化アルミニウムのトリアルキルアミン付加物を不活性雰囲気中で気相分解することにより金属層 (B) で、及び所望の場合に、揮発性の金属又はリン化合物を酸素及び／又は水蒸気の存在で来そう分解することにより層 (C) で被覆することよりなるラスター顔料の製造方法も見出された。

【0017】最終的に、本発明は、ラスター顔料及びラスター顔料混合物の塗料、インキ（印刷インキを含める）、プラスチック、ガラス、セラミック製品及び裝飾用化粧調製剤の着色のための使用を提供する。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明のラスター顔料のための適当な金属支持体は、メタリック効果顔料について公知の小板状の形の全ての金属及び合金を包含する。例えば、銅、銅及びこれらの合金、例えば真鍮及び青銅の他に、特にアルミニウム及びこの合金、例えばアルミニウム青銅が含まれる。

【0019】簡単な方法で、アルミニウム箔のスタンピング又は通常のアトマイジング及び粉碎技術により製造することができるアルミニウムフレークが有利である。

【0020】適当なアルミニウム小板は、例えば湿式粉碎によるホールプロセス (Hall process) により製造される。出発材料はアトマイジングされた不規則なアルミニウム粗粒であり、これはホワイトスピリット中でボールミルで潤滑剤の存在で小板の形状の粒子に粉碎し、引き続き分級される。

【0021】市販の製品を使用することができる。しかし、アルミニウム粒子の表面は実際に脂肪又は他の被覆材料を除去しなければならない。このような材料はある

程度まで溶剤処理により、又はより有利にドイツ連邦共和国特許出願公開第 4 2 2 3 3 8 4 号明細書に記載されたような酸化処理により除去することができる。

【0022】更に、例えばドイツ連邦共和国特許出願公開第 4 2 3 6 3 3 2 号明細書及びドイツ連邦共和国特許出願 P 4 4 1 4 0 7 9. 7 から公知のように、金属支持体粒子は不動態化処理にかけることができる、つまり、特に水に対して耐性を付与する被覆を施される。

【0023】この「不動態化被覆」という用語は金属酸化物層をも包含している。従って、更に適当な支持体の例は、(弱い) 金色～赤色の固有色を有する酸化鉄被覆された金属顔料（例えば E P - A - 3 3 4 5 7）及びデリケートなパステル色のチタニア被覆された金属顔料（例えば E P - A - 3 3 8 4 2 8）である。しかし、金属酸化物層は、この支持体粒子が「金属彩色 (metallic coloristics)」を保持することができる程度に厚すべきでない。

【0024】他の適当な支持体材料は、最終的に磁化可能なアルミニウム小板であり、これは強磁性の、鉄一、コバルト一、ニッケル一、マグネタイト一又は  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有の被覆 (D E - A - 4 3 1 3 5 4 1 及びドイツ連邦共和国特許出願 P 4 3 4 0 1 4 1. 4 及び P 4 4 1 9 1 7 3. 1) からなり、磁化可能なゴニオクロマティックラスター顔料を製造することができる。

【0025】支持体粒子のサイズは、それ自体は重要ではないが、特別な適用目的に対応させることができる。一般に、この粒子は、約 1 ~ 2 0 0  $\mu$ m、特に約 5 ~ 1 0 0  $\mu$ m の平均最大直径を有し、約 0. 1 ~ 5  $\mu$ m、特に約 0. 5  $\mu$ m の厚さを有する。この特別な解放表面積 (BET) は一般に 0. 1 ~ 5 m<sup>2</sup>/g の範囲内にあ

る。

【0026】本発明のラスター顔料は、金属支持体上に多重の被覆を有する。

【0027】層 (A) は、主要な成分として酸化アルミニウム、酸化アルミニウム水和物及び有利に酸化ケイ素及び酸化ケイ素水和物及びこれらの混合物を含有する。

【0028】層 (A) の厚さは、一般に 2 0 ~ 8 0 0 nm の範囲内にあり、有利に 5 0 ~ 6 0 0 nm の範囲内にある。層 (A) が実際に本発明の顔料の色相を決定するため、この層は、層パケット (A) + (B) だけを有し、特に優れた色彩を示す有利なラスター顔料のために約 1 0 0 nm の最小の厚さを有する。

【0029】層 (A) の厚さが増大すると共に、層 (A) 及び金属層 (B) で被覆された顔料の場合、観察者は 2 5° の観察角で、青色～緑色～金色～赤色の連続して繰り返し変化する干渉色が見られる。この色相の角度依存性は最初の干渉色系列 (interference color series) からより高い系列へ増大する（例えば厚くなる層 (A)）。例えば、第 1 の系列の赤みがかった金色は角度の作用として緑がかった金色に変わり、一方で色相は

第2又は第3の干渉系列において補色に対して緑がかった青色に変わる(flop)。

【0030】層(B)は、主に金属アルミニウムからなり、可視光線に対して少なくとも部分的に透明(半透明)で、それにより一般的に1~25nm、有利に5~20nmの厚さを有する。

【0031】複数(例えば2、3又は4)の層パケット(A)+(B)が存在する場合、層(A)は、有利に20~400nmの厚さであり、層(B)は有利に2~5nmの厚さである。しかし、(A)+(B)の1つの層パケットだけを有するラスター顔料が有利である。

【0032】本発明のラスター顔料は、更に、特に下層のアルミニウム層(B)の保護のために外側層(C)を含むことができる。

【0033】層(C)は、無色であるが選択的に吸収することができる低い屈折率又は高い屈折率の金属酸化物から構成されることができる。適当な金属酸化物の例は、酸化アルミニウム、酸化アルミニウム水和物、酸化スズ、二酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化鉄(III)及び酸化クロム(III)を包含し、有利に酸化ケイ素、特に層(B)のアルミニウム表面の表面酸化により有利に形成することができる酸化アルミニウムである。

【0034】しかし、層(C)は、気相不動態化(DE-A-4236332及びドイツ連邦共和国特許出願P4414079、7)により得られる、ホスフェート、クロメート及び/又はバナデート含有又は他のホスフェート及びSiO<sub>2</sub>-含有層であることもでき、これは特に本発明による光沢顔料の水性ベースのラッカー又は他の水性系での使用を可能にする。

【0035】層(C)の厚さは、約1~400nm、有利に5~250nmである。例えば、層(C)がSiO<sub>2</sub>層である場合有利に50~250nmであり、これがAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層がアルミニウム層(B)の表面酸化により形成されるか又はホスフェート及び場合によりSiO<sub>2</sub>含有不動態層(C)である場合、有利に5~20nmの厚さを有する。

【0036】もちろん、層(C)は顔料の干渉色のためにも寄与することができ、(A)及び(B)で被覆された支持体により測定される位置で繰り返される。例えば、酸化ジルコニウム又は酸化チタンが層(C)として適用された場合がこのケースである。それに対して、層(C)が主に酸化ケイ素からなる場合、この層は、同様の屈折率を有する適用媒体(例えば塗料又はインキ)中で色彩的にほとんど認識できなくなる。

【0037】最終的に、着色された金属酸化物、例えば酸化鉄及び酸化クロムは、その吸収色の変性と共に、及び層厚の増大と共に、多層系の干渉色を最終的に覆い隠す。

【0038】本発明のラスター顔料において、比較的厚

い層厚でも全ての層は均質の、同種の、フィルム状の構造及びその干渉能力により特に優れており、その結果、その小板の上側及び下側表面だけでなく全ての側面で被覆されている多層系の強力な干渉色の支持体粒子が得られる。

【0039】色彩的に、新規の金属顔料(I)と、同様に多重に被覆されたシリケート小板(II)との混合物も特に重要である。

【0040】適当なシリケート支持体は、特に明色の及び白色の雲母、及び有利に湿式粉碎白雲母のフレークが特に有利である。もちろん、他の天然の雲母、例えば金雲母及び黒雲母、人工雲母、及びタルク及びガラスフレークも使用することができる。

【0041】使用されるシリケート支持体粒子は、金属酸化物層(A')を有しており、これは有利に高い屈折率の金属酸化物、例えば酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化クロム、酸化鉄及び/又はオキシ塩化ビスマスから構成される。酸化アルミニウム及び酸化ケイ素も同様に含むことができる。

【0042】主に二酸化チタンからなり、多くとも少量で前記した他の酸化物を含有する層(A')からなる雲母顔料が特に有利である。

【0043】金属酸化物被覆のシリケート顔料は、一般に公知であり、イリオジン(Iriodin(登録商標))(Merck, Darmstadt)、フロナック(Flonac(登録商標))(Demira Oy, Pori)又はメアリン(Mearlin(登録商標))(Mearl Corporation, NewYork)の商品名で市販されている。

【0044】シリケート顔料(II)の適当な選択は、金属顔料(I)の色彩を変化させるか、補足することができる。

【0045】例えば、(A)及び(B)で被覆された金属支持体が、25°の観察角で金色の色相を有する場合、この金色の色相は赤みがかった金色の干渉色を有するチタニア被覆された雲母顔料と混合することにより、

(A)だけで被覆した金属顔料及び引き続き一緒に(B)を用いた被覆に対して、より赤みがかった色調の方向にシフトすることができる。本発明のラスター顔料混合物の組成は、所望の色彩により決定される。

【0046】原則として、金属顔料(I):シリケート顔料(II)の重量比は、1:99~99:1の範囲内で変えることができる。十分な隠蔽力を得るために、本発明の顔料混合物は、有利に少なくとも5重量%の金属ラスター顔料(I)を含有する。

【0047】本発明の顔料混合物を製造する有利な方法は、工程(a)において層(A)及び層(A')で既に被覆された支持体粒子を、金属層(B)及び所望の場合にカバー層(C)で共通に被覆することである。

【0048】しかし、もちろん全ての層は別々に塗布することができ、被覆された顔料は、その後引き続き混合

することができる。この手段は、付加的に層(B)及び(B')及び(C)及び(C')の変化の付加的選択を提供する。

【0049】本発明のラスタ顔料の新規の製造方法において、個々の層は、適当な揮発性の金属化合物の気相分解(化学蒸着、CVD)により適用されるか又は特に有機金属化合物の湿式化学的な加水分解の分解により適用される。

【0050】もちろん、この2つの方法は、個々の層の製造のために所望な方法で組み合わせることができる。

【0051】酸化ケイ素及び/又は酸化アルミニウムの層(A)は、湿式化学的方法及びCVD法を用いても同様に製造可能であるが、アルミニウム層(B)が本発明により気相から蒸着されるために、CVD法が通常有利である。この場合、(A)で被覆された顔料は中間的単離及び乾燥の必要がない。

【0052】ドイツ連邦共和国特許出願P4405492.0に記載された湿式化学的方法において、有機ラジカルが酸素原子を介して金属と結合している有機ケイ素及び/又はアルミニウム化合物を、支持体粒子及び金属化合物が溶解する有機溶剤の存在で加水分解させる。

【0053】多数の有機溶剤がこのため有利であり、イソプロパノールが有利である。

【0054】金属出発化合物の有利な例は、アセチルアセトネート及び特にアルコキシド、特にC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルコキシド、例えばアルミニウムトリイソプロポキシド及びテトラエトキシシランである。

【0055】この加水分解は、触媒として塩基又は酸の存在で実施される。この目的のために、例えばアルカリ金属水酸化物溶液、例えば水酸化ナトリウム溶液だけでなく、特に水性アンモニア溶液も有利である。適当な酸触媒は、例えばリン酸及び有機酸、例えば酢酸及びシュウ酸が含まれる。

【0056】水は少なくとも加水分解のために必要な化学量論的量が存在しなければならないが、有利に2~100倍、特に5~20倍の量が存在する。

【0057】使用される水の量をベースに、原則として、25%の濃度の水性アンモニア溶液3~40容量%、有利に5~30容量%が添加される。

【0058】温度管理に関しては、反応混合物を10~48時間の期間にわたり徐々に還流温度に加熱するのが有利である。溶剤としてイソプロパノールを使用する場合、この混合物は有利に最初は40℃で4~20時間、次いで60℃で4~20時間、最終的に80℃で2~8時間攪拌するのが有利である。

【0059】技術的に、本発明による製造の工程a)は次のように行うのが有利である：支持体粒子、有機溶剤、水及び触媒(酸又は有利に塩基、特に水性アンモニア溶液)を最初に装入し、加水分解すべき金属化合物を純粋な形で又は溶解させて、有機溶剤中で例えば30~

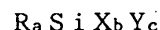
70、有利に40~60容量%の濃度の溶液の形で添加する。金属化合物を1段階で添加した場合、この懸濁液を引き続き前記したように攪拌しながら加熱する。しかし、この金属化合物は高めた温度で連続的に供給することができ、その際、水及びアンモニアは初期装入物中に含まれるか又は同様に連続的に供給することができる。被覆が完了した後、この反応混合物を室温に再度冷却する。

【0060】被覆工程の間の凝集体形成を回避するために、懸濁液をポンプ循環、機械的攪拌又は超音波の作用のような機械的な著しい応力をかけることができる。

【0061】所望の場合に、この被覆工程は1回以上繰り返すことができる。

【0062】ドイツ連邦共和国特許出願P4437752.2に記載されたCVD法において、少なくとも1個のアルカノイルオキシラジカルを含有するシランを、気相中で水蒸気及び場合により酸素とともに、流動する支持体粒子の存在で分解させる。

【0063】この方法のために適したシランは次の式に一致する：



[式中、Rは、アルキル、有利にC<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>アルキル、特に有利にC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキル、これは塩素により置換されていてもよく、1箇所不飽和であるか又は又は多数箇所不飽和であり、その炭素鎖は1個以上のイミノ基又は酸素原子によりエーテル官能の形に中断されている；フェニル、これはC<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>アルキル置換されていてもよい、及び水素を表し；Xは、アルコキシ、有利にC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルコキシ、特に有利にC<sub>4</sub>アルコキシ、特にt-ブトキシを表し；Yは、アルカノイルオキシ、有利にC<sub>2</sub>~C<sub>3</sub>アルカノイルオキシ、特に有利にアセトキシを表し；aは0~3、有利に0~2、特に有利に0であり；bは0~3、有利に1~3、特に有利に2であり；cは1~4、有利に1~3、特に有利に2であり；a+b+cの和は4であり、a>1の場合の基R、b>1の場合の基X及びc>1の場合の基Yはそれぞれ同じ又は異なることができる]。

【0064】≤600℃の温度で、技術的理由で特に≤300℃の温度で、簡単な蒸発を保証するために十分に高い蒸気圧を有し、水蒸気及び/又は空気で容易に分解され、かつ酸化物として析出することができるシランが特に適している。もちろん、異なるシランの混合物を使用することもできる。

【0065】有利なシランの特別な例は次のようなものである：テトラアセトキシシラン、メトキシー、エトキシー、プロポキシー、イソプロポキシー、ブトキシー、イソブトキシー、s-ブトキシー及びt-ブトキシトリアセトキシシラン、ジメトキシー、ジエトキシー、ジプロポキシー、ジイソプロポキシー、ジブトキシー、ジイソブトキシー、ジ-s-ブトキシー及びジ-t-ブトキ

シージアセトキシシラン及びトリメトキシ、トリエトキシ、トリプロポキシ、トリイソプロポキシ、トリブトキシ、トリイソブトキシ、トリ-*s*-ブトキシ及びトリ-*t*-ブトキシアセトキシシラン及び異なるアルコキシ基を含有するシラン、例えばメトキシエトキシジアセトキシシラン。

【0066】ジ-*t*-ブトキシジアセトキシシランが特に有利である。

【0067】CVD法を実施するために、一般に、例えば欧州特許出願公開（EP-A）第45851号明細書に記載されたような流動床反応器を使用するCVD法が推奨される。支持体粒子は反応器中で所望の反応温度（一般に100～600℃、有利に150～300℃）まで、不活性ガス、例えば窒素を用いて流動させながら加熱され、次いでシラン及び水蒸気（及び場合により酸素）を不活性キャリアガス流（有利に流動ガスの部分流）を用いて上流の蒸発容器から別のノズルを介して導入する。

【0068】支持体粒子をフィルムの形で完全に覆う均質な酸化ケイ素層を得るために、シラン濃度は、反応器中のガスの全量に対して平均して≤5容量%、有利に≤2容量%に保持される。

【0069】分解のための水蒸気の量はシランの濃度に依存しており、少なくとも加水分解のために必要な化学量論的量に相当するのが好ましいが、その量の10～1000倍の量であるのが有利である。

【0070】シランがアルキル又はフェニル置換基Rを含有する場合、析出する酸化ケイ素層中に一般に水蒸気を単独で使用する際に生じる炭素基を回避すべき場合に、これは分解の進行において酸素が存在するのが有利である。

【0071】（A）で被覆された支持体粒子は、本発明の製造方法において、有機アルミニウム、特にアルミニウムアルキル又は水素化アルミニウムのアルキルアミン付加物の気相分解により、アルミニウム層（B）で被覆される。

【0072】このために、式：



【式中、Rは、C1～C4アルキル（メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル又は-*t*-ブチル）を表し、Xは、水素又はハロゲン（フッ素、塩素、臭素又はヨウ素）を表し、aは1～3、bは0～2、及びa>1の場合に基Rは同じ又は異なることができ、b=2の場合、基Xにも同様のことが適用される】で示される揮発性アルミニウムアルキルが特に適している。

【0073】モノアルキルアルミニウムヒドリド及びハロゲン二ド $R_aAlX_2$ の他に、ジアルキルアルミニウムヒドリド及びハロゲン二ド $R_2AlX$ 、例えばジメチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムヒドリド及び

ジイソブチルアルミニウムヒドリド、特にアルミニウムトリアルキル、例えばトリプロピルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-*t*-ブチルアルミニウム及び特にトリエチルアルミニウム及びトリメチルアルミニウムを使用することにも有利であり、これらは混合した形で使用できる。

【0074】アルミニウムアルキルの代わりに、水素化アルミニウムのトリ（C1～C4アルキル）アミン付加物、特に一付加物及び二付加物（mono- and diadducts）、例えば $AlH_3 \times N(CH_3)_3$ 、 $AlH_3 \times N(C_2H_5)_3$ 、 $AlH_3 \times 2N(CH_3)_3$ 、 $AlH_3 \times N(C_2H_5)_3$ 及び $AlH_2(BH_4) \times N(CH_3)_3$ を使用することができる。

【0075】アルミニウム層（B）は、被覆反応器の上流に配置され、かつ徐々に約100～150℃に加熱される蒸発容器に、アルミニウムアルキルを揮発性炭化水素、例えば石油中の溶液の形で装入し、アルミニウムアルキルをその溶液に通過させる不活性ガス流（例えばアルゴン又は特に窒素）を用いて有利に温度調節されたノズルを介して反応器中へ輸送し、これを反応器中で、一般に100～500℃、有利に150～400℃で熱的に分解し、それにより反応器中で流動させた（A）-被覆された支持体上にアルミニウムフィルムを沈着させることにより有利に適用される。揮発性のアルミニウム化合物のガス中の量は、一般に、反応器中のガスの全量の2容量%を越えるべきでなく、有利に1容量%を越えるべきではない。

【0076】有利な反応器は、特に前記したような流動床反応器であるが、モーターにより回転する、回転軸中にガス導入管及び排出管を備えた、クラムシェル炉により加熱される石英ガラス製の1口丸底フラスコを使用することもできる。

【0077】一般に、使用された反応器は、適当な内部部材を用いて支持体粒子を穏和に流動させ、ガスの供給及び排出を行うことができるそれぞれの加熱可能なミキサーであることができる。

【0078】工業的規模で連続的に方法を実施するために、例えば、支持体粒子及びアルミニウムアルキル/不活性ガス混合物を連続的に供給する回転管形炉（rotary tube furnace）を使用することもできる。

【0079】他の金属酸化物層（C）は、本発明の方法において、金属カルボニル（例えば鉄ペンタカルボニル、クロムヘキサカルボニル）の公知の酸化気相分解により又は金属アルコキシド（例えばチタン及びジルコニウムのテトラ-*n*-及びイソプロポキシド）の加水分解的気相分解（EP-A-33457、EP-A-338428）により、又は前記した有機ケイ素の気相加水分解により適用される。

【0080】 $Al_2O_3$ 層は、有利にアルミニウム（B）で被覆された顔料の他の不活性ガス冷却の進行において

制御された酸化により有利に得ることができる。

【0081】この実施の有利な方法は、80～120℃で開始される冷却の進行において同時に少しずつ空気を供給し、反応温度を観察することである。比較的厚い $Al_2O_3$ 層(≧5nm)を形成させる場合に、更に、有利に水蒸気で飽和した空気を約100℃～約400℃の温度での最初の表面酸化の後に供給するのが有利である。

【0082】この場合、 $Al_2O_3$ 層は沈着したアルミニウムフィルムを犠牲にして成長するため、これは最終生成物において存在するよりも厚いアルミニウム層を適用する必要があることを考慮すべきである。

【0083】ホスフェート、クロメート及び／又はバナデート含有及びホスフェート及び $SiO_2$ 含有の外側層(C)は、ドイツ連邦共和国特許出願公開(DE-A)第4236332号明細書及びドイツ連邦共和国特許出願P4414079、7に記載された、金属の酸化ハロゲン化物(例えば $CrO_2Cl_2$ 、 $VOCl_3$ )特にオキシハロゲン化リン(例えば $POCl_3$ )、リン酸エステル及び亜リン酸エステル(例えばジ-及びトリメチル及び-エチルホスフィット)及びアミノ含有有機ケイ素(例えば3-アミノプロピルトリエトキシ-及びトリメトキシシラン)の加水分解的又は酸化気相分解による不動態化法により適用することができる。

【0084】水性系中で特に安定のラスタ-顔料は、リン及びケイ素化合物の組み合わせた分解から得ることができる。

【0085】本発明の製造方法は、多量の多重に被覆されたラスタ-顔料を再現可能に製造する簡単な方法を提供する。得られた顔料粒子は、完全に取り囲まれており、高い品質(均質、フィルム状)の個々の被覆を有する。

【0086】本発明のラスタ-顔料及びラスタ-顔料混合物は、有利に多様な目的、例えばプラスチック、ガラス、セラミック製品、装飾的化粧用調製剤の着色及び特に塗料、特に自動車塗料、及びインク、特に証券印刷インクのために有用である。全ての常用の印刷方法、例えばスクリーン印刷、凹版印刷、ブロンズ印刷(bronzeprinting)、フレキソ印刷及びオフセット印刷を使用することができる。

【0087】本発明の顔料は、有利に、この目的のために、金属酸化物被覆された雲母及び金属顔料、小板状の酸化鉄、黒鉛、硫化モリブデン及び小板状の有機顔料ベースの透明及び隠蔽性の白色、着色及び黒色顔料及び市販の透明、着色及び黒色のラスタ-顔料と混合して使用することもできる。

【0088】

【実施例】

本発明によるラスタ-顔料の製造及び適用

顔料を塗料中へ混和させるために、それぞれ顔料0.4gを、21重量%の固形物含有量を有する混合ポリエス

テルワニス3.6g中に分散させ、この混合物をレッドデビル(red devil)中で2分間分散させる。顔料混入したワニスのドローダウン(drawdowns)を、黒色及び白色の厚紙上に160μmの湿ったフィルムの厚さでナイフ塗布する。

【0089】スクリーン印刷におけるこの顔料の適用のために、顔料10gを市販されている溶液(PVCコポリマー(Laroflex(登録商標)MP45)22.5、メトキシプロピルアセテート4.5g、n-ヘキシルジグリコール13.5g、ブチルグリコール49.5g)90g中へ攪拌混入する。こうして製造されたスクリーン印刷インキは市販されているスクリーン印刷機(スクリーンメッシュ幅112～150μm)を用いて45μmの厚さの被覆されたチタニア被覆紙に適用され、空気乾燥される。

【0090】例1

a) 還流凝縮器及び攪拌機を備えた丸底フラスコ中で、微細に分散されたアルミニウム粉末(平均粒子直径20μm)100gをイソプロパノール1.5l中に懸濁させた。水400ml及び25重量%の濃度のアンモニア水溶液40mlを添加した後、この懸濁液を強力に攪拌して65℃に加熱した。同時に、イソプロパノール600ml及びテトラエトキシシラン600gの混合物の供給を開始した(添加速度100ml/h、12h)。10時間の後攪拌及び冷却の後、この生成物を濾別し、イソプロパノールで完全に洗浄し80℃で乾燥させた。

【0091】被覆したアルミニウム粉末は59.3重量%の $SiO_2$ 含有量を有し、弱い緑がかった色調を示した。

【0092】b) 被覆されたアルミニウム粉末200gを、次いで流動床反応器(EPA-571836に記載)中で合計で窒素800l/hを流動させながら200℃に加熱した。アルゴン下で石油(沸騰範囲175～255℃)中トリエチルアルミニウムの20重量%の濃度の溶液63.5gを充填され、50℃に2時間保持され、次いで数時間の間に段階的に120℃に加熱された上流の蒸発器から、トリメチルアルミニウムがアルゴン流100l/hと共に、蒸発器温度に適合させて温度調節されたノズルを通して、全体で約8時間の内に反応器中へ輸送され、そこでアルミニウム、エチレン及び水素に分解した。この反応器を引き続き更に2時間200℃に保持した。室温への冷却の間に、空気を少量(約500ml)で数回、沈着したアルミニウムフィルムの表面の不動態化のために導入された。

【0093】得られた顔料は58.4の $SiO_2$ 含有量を有し、合計で41.6重量%のアルミニウム含有量を有し、その結果、アルミニウム被覆は顔料の1.5重量%と計算された。

【0094】塗料及びスクリーン印刷における適用に関

して、この顔料は、強い緑色の干渉色と組み合わせられた著しくメタリックなラスターを示し、この干渉色は急勾配の観察角で赤みがかった青色に急変する。市販のカラーコピー機 (Canon CLC 500) で製造されたスクリーン印刷物のカラーコピーは、角度依存性の色彩効果を示さず、単に混合色であった。

【0095】例2

例1を、工程b) で分解させるトリエチルアルミニウムの4倍の量を用いて繰り返した。適用されたアルミニウム層の厚い層厚のために、この顔料はほとんど顕著な干渉色は示さなかった。冷却の間に、このアルミニウム表面は例1と同様に空気を用いて不動態化された。

【0096】流動化ガスは水蒸気で飽和された空気流と混合され、反応器は100℃に段階的に加熱された。5時間の後にアルミニウム層の表面酸化は、例1と同様に顔料に関して深い緑色の色彩を付与した。

【0097】例3

例1を、工程b) で分解されるトリエチルアルミニウムの2倍の量を用いて繰り返した。

【0098】アルミニウムの沈着の完了の後に、反応器温度は190℃に低下させた。次いで、流動ガス (200 l/h) の一部を、40° に温度調節されたオキシ塩化リン 25 ml を含有する上流の容器を通過させた。更に、窒素 200 l/h は、50℃に温度調節された貯水容器から付加的に水蒸気を反応器へ輸送した。POC 13の添加 (4 h) の完了の後に、蒸発容器は3-アミノプロピルトリエトキシシラン 20 ml で満たされ、110℃に加熱され、反応温度を220℃に高めた。全てのシランは5時間後に蒸発された。

【0099】2重に不動態化された顔料は、例1と同様にほとんど変化しない著しい緑色の干渉色を示した。

フロントページの続き

(72) 発明者 イェルク アーデル  
ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハー  
フェン ライネッケ 8